

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C08J 11/00, 11/10

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38496

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

5. December 1996 (05.12.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02328

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. Mai 1996 (30.05.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 19 793.3

30. Mai 1995 (30.05.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
PROJEKT-ENTWICKLUNGS-ZENTRUM IN
THÜRINGEN (PEZ) E.V. [DE/DE]; Magdeburger
Allee 134, D-99086 Erfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHN, Uwe-Falko
[DE/DE]; Schnepfenthalerstrasse 23, D-99880 Walter-
shausen (DE). ROTH, Volker [DE/DE]; Yorkstrasse 28,
D-40474 Düsseldorf (DE). ALT, Helmut, Guido [DE/DE];
Lotzbeckstrasse 71, D-95445 Bayreuth (DE).

(74) Anwalt: MÜLLER-BORE & PARTNER; Grafinger Strasse 2,
D-81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, MX, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: PROCESS, REACTOR AND DEVICE FOR DECOMPOSING ELASTOMERS

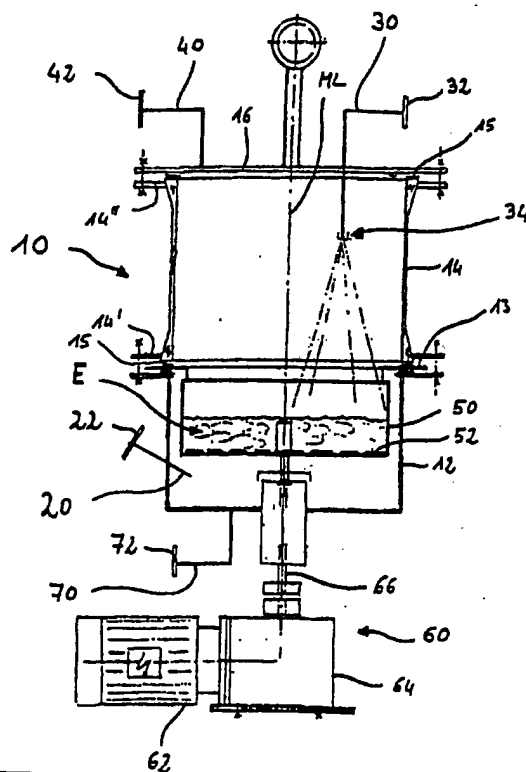
(54) Bezeichnung: VERFAHREN, REAKTOR UND VORRICHTUNG ZUM ABBAU VON ELASTOMEREN

(57) Abstract

A process and device are disclosed for decomposing elastomers, in particular rubber elastomers, by the action of oxygen and solvents. The optionally comminuted elastomer-, in particular rubber-containing starting materials are exposed to a gaseous mixture of 0.5 to 5 % by volume ozone and 99.5 to 95 % by volume oxygen and to at least one alkaline substance in an aqueous and/or organic solvent, optionally in the presence of a phase transfer catalyst. The alkaline substance is selected in the group of alkali metal hydroxides, alkaline earth metal hydroxides and ammonium hydroxides. The alkaline solution is applied on the starting materials in the presence of ozone through nozzles, at least temporarily under a high pressure from 1×10^6 to 5×10^7 Pa (10 to 500 bars), in particular from 1×10^6 to 1×10^7 Pa (10 to 100 bars).

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Abbau von Elastomeren, insbesondere von Kautschuk-Elastomeren, durch Einwirkung von Sauerstoff und Lösungsmittel, wobei das gegebenenfalls zerkleinerte Elastomer-, insbesondere Kautschuk-, enthaltende Ausgangsmaterial einem Gasgemisch von 0,5 bis 5 Vol.-% Ozon und 99,5 bis 95 Vol.-% Sauerstoff und mindestens einer alkalischen Substanz in einem wässrigen und/oder organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, ausgesetzt, wobei die alkalische Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und Ammoniumhydroxid besteht, und wobei die alkalische Lösung in Gegenwart des Ozons durch Düsen, zumindest zeitweilig unter hohem Druck von 1×10^6 bis 5×10^7 Pa (10 bis 500 bar), insbesondere von 1×10^6 bis 1×10^7 Pa (10 bis 100 bar), auf das Ausgangsmaterial aufgebracht wird.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Verfahren, Reaktor und Vorrichtung zum Abbau von Elastomeren"

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie einen Reaktor und eine Vorrichtung zum Abbau von Elastomeren, insbesondere von Kautschuk-Elastomeren.

5 In der produzierenden Industrie fallen unmittelbar mit der Produktion und dem Absatz von gewinnbringenden Artikeln Nebenprodukte an, die sich nicht zum finanziellen Vorteil der Firma vermarkten lassen. Im Gegenteil, für die Entsorgung und den Abtransport des "Abfalls" fallen in Müllverbrennungsanlagen oder auf Deponien Kosten an, die wegen des knapper werdenden Deponieraums ständig
10 steigen. Leider wird von den produzierenden Firmen oft vergessen, daß Industrieabfälle zum Teil hochwertige und teure Materialien darstellen, deren Verbrennung oder Deponierung eine Verschwendung von hochwertigen Rohstoffen ist. Dasselbe gilt, wenn die zuerst verkauften Artikel verbraucht und abgenutzt sind. In Zukunft wird es immer mehr dazu kommen, daß die Industrie verpflichtet sein
15 wird, alte Produkte zurückzunehmen und sie einer Verwertung, besser einem Recycling, zuzuführen. Daher ist es dringend erforderlich, nach neuen Verfahren zur Abfallverwertung zu suchen, die als Resultat Produkte vorweisen können, die wieder vermarktet werden können. Dadurch werden Möglichkeiten geschaffen, den Verbrauch natürlicher Ressourcen weiter zu verringern und die Umweltbelastung zu senken.
20

Insbesondere besteht ein Bedarf für neue Verfahren mit denen Elastomer-Abfälle aufgearbeitet werden können. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang Verfahren zum Aufarbeiten von alten Autoreifen, Schläuchen und Dichtungsmaterialien.
25

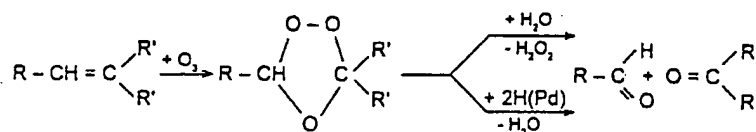
Dichtungen mit Kautschukelastomeren als Bindemittel werden flächig nach dem

Kalender- oder Papierprozeß hergestellt und anschließend zu Flachdichtungen gestanzt. Dabei fallen sehr große Mengen an Abfall an (bis 70%). Diese Abfälle haben eine Zusammensetzung von 8-12% Aramid-Pulpfasern, ca. 25% Kautschuk und der Rest Füllstoffe und ggf. Vulkanisationshilfsmittel. Diese Abfälle aufzumahlen und wieder in das Produktionsverfahren rückzuführen ist wegen der großen Mengen und der eintretenden Produktverschlechterung nicht möglich. Die Entsorgung wird immer schwieriger aufgrund der steigenden Deponiegebühren, so daß Bedarf nach einer Regenerierung besteht.

Das gleiche Problem stellt sich bei Altreifen, wo eine mögliche Wiedergewinnung des Kautschukmaterials in einer Form interessant ist, die das erneute Vulkanisieren, wenn auch zu Produkten schlechterer Qualität, ermöglicht.

Reifen werden ebenso wie anderer Gummi und gummiartige Produkte nach einem gewissen Zeitraum spröde und brüchig. Hauptursache des natürlichen Alterungsprozesses unter den gegebenen atmosphärischen Bedingungen ist ein stets in Spuren vorhandenes aggressives Gas - das Ozon. Dieser Umstand war der Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Verfahrens, bei dem der oben beschriebene Prozeß durch Erhöhung und Steuerung der Ozonmenge sowie Zugabe verschiedener anderer Stoffe beschleunigt wird. Ziel ist es, mit Hilfe der Ozontechnologie die Schwefelbrücken oxidativ zu spalten und die in den Makromolekülen noch vorhandenen -C=C-Doppelbindungen zu cracken.

Das Grundprinzip des Reaktionsverlaufes der Spaltung olefinischer Doppelbindungen ist bereits längere Zeit bekannt. Es wurde im Jahre 1904 von Harris postuliert und von Staudinger und Pummerer bestätigt:



Bisher war die Anwendung aber nur auf die Konstitutionsermittlung von Alkenen bei Verwendung kleiner Mengen Substanz beschränkt. Hauptproblem dabei ist die Bildung gefährlicher Ozonide.

Die DE-A-34 20 609 zeigt ein Trennverfahren für Gummi und darin ganz oder teilweise eingeschlossener Bauteile mittels flüssigem oder dampfförmigem Mineralöl bei 180°C-320°C, das für die Altreifenverwertung anwendbar ist.

- 5 Ebenfalls zur Altreifenverwertung zeigt die EP-B-O 165 585 ein Verfahren zur Gummiabtrennung mittels erhitzter flüssiger Lösungsmittel.

- 10 Die EP-A-O 074 344 zeigt die Gummiwiedergewinnung durch Einsatz eines Weichmachers und ggf. eines Peptisationsmittels unter Einwirkung von Sauerstoff bei 130-200°C.

Die EP-A-O 006 834 zeigt die Gummiwiedergewinnung durch chemische Oxidationsverfahren unter Einwirkung von Sauerstoff bei ca. 100°C.

- 15 U.S. 4,426,459 B1 beschreibt ein Verfahren zum Abbau von Kautschuk mit Hilfe von organischen Hydroperoxiden in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff. Weiterhin kann auch eine alkalische Verbindung anwesend sein. Wie erwähnt, ist die aktive Verbindung gemäß U.S. 4,426,459 B1 ein Hydroperoxid. Da allgemein bekannt ist, daß Peroxide nicht so reaktiv wie Ozon sind und auch
20 nicht benetzend wirken, weist dieses Verfahren einen relativ schlechten Wirkungsgrad auf.

- 25 U.S. 5,264,640 B1 beschreibt ein Verfahren zum Abbau von Reifen und anderen Kautschukmaterialien mit Hilfe eines sogenannten "Trockenverfahrens". Dort wird Ozon in Mengen von 0,01 Gew.-% eingesetzt. Der Fachmann weiß, daß man diese niedrigen Ozonkonzentration aufgrund der Gefahr der Bildung von Ozoniden nicht erhöhen darf, da sonst die begründete Gefahr der Selbstentzündung in den Trockensilos besteht.

- 30 Aus der U.S. 4,161,464 B1 ist ein Verfahren zur Devulkanisation von Kautschuk bekannt, wobei unter anderen auch ein Phasentransferkatalystor eingesetzt wird.

Die DE-OS 25 20 598 beschreibt ein Regenerierungsverfahren für Altgummi,

wobei man die zu behandelnden Materialien in einen heizbaren Autoklaven einfüllt und unter Druck das Altgummi abbaut.

5 Alle vorerwähnten Verfahren haben aber den Nachteil, daß der Abbau nicht 100%ig erfolgt und daß darin enthaltene Zusatz-, Füll- und Verstärkungsstoffe vorher entfernt werden müssen und diese Stoffe keiner Wiederverwertung zugeführt werden.

10 Daher ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Aufarbeitung von (Kautschuk)-Elastomeren bereitzustellen, bei dem gleichzeitig noch darin enthaltende Zusatz-, Füll- oder Verstärkungsstoffe, Metalle sowie ggf. Vulkanisationshilfsmittel zurückgewonnen werden können. Weiterhin soll ein Reaktor für den Abbau von Elastomeren, insbesondere zur Durchführung eines solchen Verfahrens, bereitgestellt werden, welcher eine effektive Rückgewinnung eines Ausgangsmaterials gewährleistet und welche einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betrieb zuläßt.

15 Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Patentansprüche 1 bzw. 2 bzw. 12 bzw. 23.

20

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind die Gegenstände der Unteransprüche.

25 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Aufarbeitung von Elastomeren, das sich durch die Einwirkung von Ozon und mindestens einer alkalischen Substanz aus der Gruppe Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid, Ammoniumhydroxid auszeichnet (alkalische Ozonolyse). Durch die Ozonolyse werden in dem Elastomer die C=C-Doppelbindungen gekrackt und die ggf. enthaltenen S-S-Brücken oxidativ gespalten.

30 Als Ausgangsmaterial sind alle diejenigen geeignet, welche einen relativ hohen Elastomeranteil haben. Dies sind z.B. Altreifen, Dichtungsmaterialien (insbesondere Flachdichtungsmaterialien, Hochdruckdichtungsplatten, Zylinderkopfdichtungen sowie deren Stanzreste) und dergleichen. Als Ausgangsmaterialien sind

weiter zu nennen: natürlicher Kautschuk oder Polymere enthaltend C₄-C₆-konjugierte Diolefine, insbesondere vulkanisierter Kautschuk oder vulkanisierte Polymere enthaltend C₄-C₆-konjugierte Diolefine. Die Polymere können vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe: Polybutadien, Polyisopren, Isobutylen-Butadien-Polymer, Isobutylen-Isopren-Polymer, Isobutylen-Piperylen-Polymer, Isobutylen-Dimethylbutadien-Polymer, Polymer aus Isobutylen und einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin, bromiertem oder chloriertem Polymer von Isobutylen und einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin, Isobutylen-Isopren-Divinylbenzopolymer, Isobutylen-Isopren-2,5-dimethyl-1,5-hexadienpolymer, Polymer aus einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin und einem Vinyl-oder Vinyliden-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoff oder Polymer aus einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin und einem C₃-C₅-ungesättigten Nitrilgruppen enthaltendem Monomer.

Die Abbaufähigkeit richtet sich nach der Art des Elastomeren und kann bis zu 100% betragen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion liegt im Bereich von 5 bis 240 Minuten, bevorzugt zwischen 10 und 30 Minuten.

Das Abfallmaterial, d.h. Reifen, Schläuche, Dichtungsabfälle und dergleichen, kann unverändert oder als gemahlener Feststoff, je nach Größe, zugesetzt werden.

Die alkalische Ozonolyse erfolgt vorzugsweise in einem flüssigen Medium. Dieses Medium kann wässrig oder ein organisches Lösungsmittel, wie Hexan, Xylol, Benzol, Phenol, Toluol oder Chloroform, Isopropanol, Aceton oder Gemische der vorgenannten Lösungsmittel sein. Der pH-Wert des Mediums sollte im Bereich von 8-12, bevorzugt um pH 10, liegen. Am geeignetsten hat sich eine Natronlauge oder eine Calciumhydroxidlösung, insbesondere im Konzentrationsbereich von 1M bis 5M, erwiesen. Je höher die Konzentration der Lauge ist, desto besser ist die Löslichkeit und Beständigkeit des Ozons. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Natronlauge/Toluol-Lösungsmittelgemisch verwendet.

Der zur Ozonolyse verwendete Gasstrom enthält 0,5 bis 5 Vol.-% Ozon und 99,5 bis 95 Vol.-% Sauerstoff, bevorzugt 1 Vol.-% Ozon und 99 Vol.-% Sauerstoff.

- 5 Das flüssige Medium wird gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung in Gegenwart des Ozongemischs und eines Phasentransferkatalysators durch Düsen, zumindest zeitweilig, unter hohem Druck von 1×10^6 bis zu 1×10^7 Pa (10 bis zu 100 bar) auf das Ausgangsmaterial aufgebracht.
- 10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das flüssige Medium in Gegenwart des Ozongemisches unter hohem Druck von 1×10^6 bis zu 5×10^7 Pa (10 bis zu 500 bar) auf das Ausgangsmaterial aufgebracht. Gegebenenfalls kann hier ein Phasentransferkatalysator zur Verbesserung des Kontakts Lösungsmittel/Abfallelastomer zugegeben werden. Der Zusatz eines Katalysators ist gemäß einer
- 15 Ausführungsform nicht unbedingt notwendig, da durch den sehr hohen Druck das Abfallmaterial schon mechanisch so zerstört bzw. zerschnitten wird, so daß sich der Einsatz des Phasentransferkatalysators erübrigt.

- Zur Verbesserung des Kontakts Lösungsmittel/Abfallelastomer, insbesondere bei
- 20 rein wässrigen Lösungsmitteln und im unteren Druckbereich, ist der Einsatz eines Phasentransferkatalysators erfindungsgemäß vorgesehen. Geeignet dafür sind dann tertiäre Ammoniumsalze oder Phosphoniumsalze, z.B. Tetrabutylammoniumjodid, -bromid, -chlorid, -hydroxid oder Tetrabutylphosphoniumchlorid. Das Verhältnis von Katalysator zum aufzuarbeitenden Abfallmaterial sollte in der
- 25 Größenordnung von 1:3 bis 1:8, bevorzugt bei 1:5, ganz bevorzugt bei 1:4 liegen.

- Die bei der Abbaureaktion entstehenden Spaltprodukte richten sich nach der Art des Elastomers und müssen infolge der Gefahr der weiteren Oxidation durch das
- 30 Ozon rasch aus dem Kreislauf entfernt werden. Die noch verbleibenden, nicht umgesetzten Reste des Ausgangsmaterials werden dem Kreislauf an geeigneter Stelle wieder zugeführt. Der in dem Elastomer des Ausgangsmaterials enthaltene Schwefel wird durch die oxidative Behandlung zu Sulfat oxidiert und kann mit

Gegenionen als Salz ausgefällt werden, z.B. mit Kalkmilch als Calciumsulfat.

Die Ozonolyse findet bevorzugt bei einer Temperatur von -60° bis 35°C statt, bevorzugt zwischen 10 und 25°C, bevorzugt um 20°C, d.h. bei Raumtemperatur, statt.

Die in dem Abfallmaterial enthaltenden Verstärkungs-, Zusatz- oder Füllstoffe bzw. Metalle, vorzugsweise in Form von Legierungen, werden nach Abbau des Elastomers aus dem Reaktionsgefäß entfernt, gereinigt und einer Wiederverwertung zugeführt. Beispielsweise seien als Verstärkungs-, Zusatz- oder Füllstoffe genannt: Aramid-, Twaron- oder Kevlarfasern, und dergleichen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden organischen Reaktionsprodukte werden abgetrennt und mittels Gaschromatographie und Massenspektrographie untersucht.

Erfindungsgemäß wird ein Reaktor für den Abbau von Elastomeren, insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bereit gestellt, welcher umfaßt: eine Aufnahmeeinrichtung, insbesondere einen Behälter, welchem ein gegebenenfalls zerkleinertes, das Elastomer bzw. Elastomerkautschuk enthaltendes Ausgangsmaterial zugeführt wird; eine erste Zuführeinrichtung, welche eine alkalische Substanz zuführt; eine zweite Zuführeinrichtung, welche Ozon zuführt; wobei die Aufnahmeeinrichtung, insbesondere der Behälter, die erste Zuführeinrichtung und die zweite Zuführeinrichtung derart angeordnet sind, daß das der Aufnahmeeinrichtung, insbesondere dem Behälter zugeführte Ausgangsmaterial bzw. mit der oder durch die Aufnahmeeinrichtung befördertes Ausgangsmaterial dem Ozon und der alkalischen Substanz ausgesetzt ist. Es wird somit erfindungsgemäß eine vorteilhafte Durchmischung bzw. Benetzung des Ausgangsmaterials, welches insbesondere das rückzugewinnende Elastomer enthält, der alkalischen Substanz und des Ozons gewährleistet, wodurch die Rückgewinnung vorteilhaft schnell und effektiv durchgeführt werden kann.

Bevorzugt ist bei dem Reaktor die erste Zuführeinrichtung, die alkalische Sub-

- stanz bei einem hohen Druck von 1×10^6 bis 5×10^7 Pa (10 bis 500 bar), bevorzugt von 1×10^6 bis 1×10^7 Pa (10 bis 100 bar) auf das Ausgangsmaterial aufsprühbar, wobei die erste Zuführeinrichtung bevorzugt eine Düse, insbesondere eine Flachstrahldüse zum Zuführen der alkalische Substanz umfaßt. Durch diese Art der Zuführung der alkalischen Substanz wird eine besonders vorteilhafte Benetzung erreicht, wobei das insbesondere zerkleinerte Ausgangsmaterial durch die alkalische Substanz aufgewirbelt werden kann.
- 5
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors ist die Aufnahmeeinrichtung, insbesondere der Behälter beweglich bzw. verschiebbar bzw. drehbar gelagert und bevorzugt durch einen Antrieb angetrieben. Weiterhin ist die alkalische Substanz bevorzugt exzentrisch bezüglich der Mittellinie des Reaktors dem Ausgangsmaterial zugeführbar. Es wird somit weiterhin eine sehr
- 15 gute Vermischung der Reagenzien, insbesondere des Ausgangsmaterials, der alkalischen Substanz und des Ozons erreicht, wodurch die Rückgewinnung insbesondere des in dem Ausgangsmaterial enthaltenen Elastomers besonders effizient möglich ist.
- 20 Bevorzugt ist der Behälter von dem Reaktor entfernbar und umfaßt einen Boden, welcher Poren aufweist, welche bevorzugt einen Durchmesser von 50 bis 300 μm , bevorzugt von 70 bis 200 μm , und besonders bevorzugt von etwa 100 μm aufweisen. Es ist somit eine Filterung des benetzten Ausgangsmaterials möglich, wodurch die rückzugewinnenden Materialien von den Rückständen trennbar
- 25 sind, wobei die Rückstände einfach von dem Reaktor entfernt werden können.
- Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Gehäuse vorgesehen, welches ein Unterteil und ein Oberteil aufweist, wobei das Unterteil und/oder das Oberteil bevorzugt abnehmbar ist. Somit ist eine vorteilhafte Öffnung des Reaktors, insbesondere für Wartungsarbeiten und zum Einführen von Ausgangsmaterial in den
- 30 Behälter möglich.

Weiterhin bevorzugt umfaßt das Oberteil ein Mittelteil und einen Deckel, wobei

das Mittelteil bevorzugt im wesentlichen aus Glas und der Deckel bevorzugt im wesentlichen aus Edelstahl gebildet ist. Somit ist eine Beobachtung des Inneren des Reaktors möglich, ohne daß das Ozon aus dem Reaktor entfernt werden muß, um den Reaktor nachfolgend öffnen zu können.

5

Bevorzugt ist das Unterteil feststehend und die zweite Zuführeinrichtung an dem Unterteil angebracht ist. Der derart gebildete Reaktor weist eine vorteilhaft einfache und somit kostengünstige Konstruktion auf.

10

Besonders bevorzugt ist ein Druckluftanschluß vorgesehen zum Entfernen des Ozons aus dem Reaktor. Das Ozon kann somit schnell entfernt werden, um den Reaktor öffnen zu können, wodurch die Öffnungsvorgänge beschleunigt werden können und der entsprechende Arbeitsaufwand, insbesondere der Zeitaufwand, erniedrigt werden kann.

15

Vorzugsweise ist eine Temperiereinrichtung vorgesehen zum Einstellen einer vorbestimmten bzw. vorbestimmbaren Temperatur im Innern des Reaktors, wobei die Temperatur bevorzugt von zwischen -60°C bis 30°C beträgt. Es ist somit vorteilhaft gewährleistet, daß die Reaktionen bei einer vorteilhaften Temperatur durchgeführt werden können, wodurch die Rückgewinnungseffizienz bzw. -leistung wesentlich erhöht wird.

20

Vorteilhaft ist eine Abführeinrichtung im Reaktor vorgesehen zum Abführen des behandelten Ausgangsmaterials als ein ozonisiertes Regenerat. Besonders bevorzugt ist das durch die zweite Zuführeinrichtung zugeführte Ozon Teil eines Gasgemisches, wobei das Gasgemisch von 0,5 bis 5 Vol. % Ozon und 99,5 bis 95 Vol. % Sauerstoff enthält.

25

Insbesondere ist eine Filtereinrichtung vorgesehen, welche das ozonisierte Regenerat ausfiltert, wobei die von dem ozonisierten Regenerat durch Filterung gefilterte Reaktionslösung durch eine Leitung dem Behälter zugeführt wird. Es ist somit ein Wiederverwendung und -verwertung der Reagenzien möglich, wodurch die Kosten für die Rückgewinnung von Bestandteilen des Ausgangsmaterials

30

- 10 -

vorteilhaft erniedrigt werden können.

5 Weiterhin bevorzugt wird das zugeführte Ozon in einem Ozonisator erzeugt, wobei insbesondere bevorzugt eine Leitung vorgesehen ist, welche das durch die zweite Zuführeinrichtung zugeführte Ozon oder Gasgemisch dem Ozonisator zurückführt. Demzufolge ist insbesondere ein kontinuierlicher Betrieb des Reak-

10 tors möglich. Weiterhin werden die Kosten der Rückgewinnung weiterhin erniedrigt und die Gefahr einer Freisetzung des Ozons wegen des insbesondere geschlossenen Kreislaufs vermindert.

10

Bevorzugt ist eine Vermischungseinrichtung vorgesehen, welche die Vermischung von Ozon, alkalische Substanz und Ausgangsmaterial, bevorzugt in der Aufnahmeeinrichtung bzw. im Behälter unterstützt, wobei die Vermischungsein-

15 richtung bevorzugt eine Förderschnecke oder zwei gegenläufige Förderschnecken umfaßt. Es ist somit ein vorteilhaft effizienter Abbau von Elastomeren möglich, da eine besonders effiziente Vermischung der Reagenzien gewährleistet ist.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Behälter durch zumindest eine Ventileinrichtung in zumindest zwei Behälterabschnitte unterteilt, wodurch die Zuführung der alkalischen Substanz von jener des Ozons vorteilhaft getrennt

20 werden kann.

25

Weiterhin ist erfindungsgemäß eine Vorrichtung, für den Abbau von Elastomeren, insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bereitgestellt, welche umfaßt: einen insbesondere erfindungsgemäßen Reaktor; einen Abscheider, welcher das Regenerat von den Reaktionslösung abtrennt; ein Vorlagebehälter für eine alkalische Substanz, wobei eine erste Zuführeinrichtung die alkalische Substanz dem Reaktor zuführt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. Schaltung von Einrichtungen erlaubt somit vorteilhaft einen kontinuierlichen

30 oder diskontinuierlichen Abbau von Elastomeren.

Bevorzugt ist eine Leitung vorgesehen, um die in dem Abscheider abgetrennte Reaktionslösung dem Reaktor zuzuführen, wobei die Reaktionslösung besonders

bevorzugt in einen Pufferbehälter einführbar ist bzw. fließen kann, welcher zwischen dem Abscheider und dem Reaktor angeordnet ist, wobei die im Pufferbehälter gespeicherte Reaktionslösung dem Reaktor zugeführt werden kann. Insbesondere ist die abgetrennte Reaktionslösung mittels einer Pumpe, bevorzugt einer Hochdruckpumpe, dem Reaktor zugeführt ist. Es ist somit ein vorteilhafter Kreislauf bereitgestellt, welcher insbesondere bei dem kontinuierlichen Betrieb der Vorrichtung eine zuverlässige Zuführung der Reaktionslösung gewährleistet.

10 Bevorzugt weist der Vorlagebehälter für eine alkalische Substanz eine Rührwerkeinrichtung auf, welche bevorzugt durch einen Rührwerkantrieb angetrieben ist. Somit ist eine gute Vermischung der alkalischen Substanz gewährleistet und insbesondere eine Trennung von Phasen zumindest teilweise unterbunden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform führt eine erste Dosierpumpe Salzsäure aus einem ersten Vorlagekanister dem Vorlagebehälter zu, und weiterhin bevorzugt eine Dosierpumpe die alkalische Substanz aus einem zweiten Vorlagekanister dem Vorlagebehälter zu. Es ist somit eine Zuführung von externen Substanzen möglich, insbesondere um verbrauchte Reagenzien zu ersetzen bzw.
20 aufzufüllen.

Insbesondere ist ein Ozonvernichter zum Vernichten des aus dem Reaktor austretenden Ozons vorgesehen, wobei bevorzugt eine dritte Dosierpumpe chemische Stoffe aus einem dritten Vorlagekanister dem Ozonvernichter zuführt.
25 Somit ist eine Vernichtung des im Kreislauf oder in der Vorrichtung vorhandenen Ozons vorteilhaft möglich, und zwar z.B. zum Belüften der gesamten Vorrichtung bzw. Anlage insbesondere für Wartungsarbeiten.

Die Erfindung wird nun weiter beispielsweise anhand von Figuren bevorzugter
30 Ausführungsformen und Beispielen beschrieben werden.

Fig. 1 ist eine Schnittansicht, welche eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors zeigt;

Fig. 2 ist eine Schnittansicht, welche eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors zeigt;

Fig. 3 ist eine schematische Ansicht, welche eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist.

5

Fig. 1 stellt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors 10 dar. Der Reaktor 10 umfaßt einen Behälter 50 in welchem ein Ausgangsmaterial E eingegeben wird. Das Ausgangsmaterial E kann insbesondere zerkleinert bzw. gemahlen sein, wodurch eine bessere Vermischung mit zuzusetzenden Substanzen gewährleistet ist. Eine erste Zuführeinrichtung 30 führt eine alkalische Substanz zu, welche insbesondere eine bevorzugt hochkonzentrierte Natronlauge ist. Die alkalische Substanz wird insbesondere durch eine Flachstrahldüse 34 bei zumindest zeitweise einem hohem Druck von 1×10^6 bis 5×10^7 Pa (10 bis 500 bar), bevorzugt von 5×10^6 bis 1×10^7 Pa (10 bis 100 bar), am bevorzugtesten bei etwa 5×10^6 Pa (50 bar), zugeführt, wobei die Zuführung der alkalischen Substanz bevorzugt exzentrisch im Behälter erfolgt, d.h. daß die Zuführeinrichtung 30 von der Mittellinie ML des Reaktors 10 mit Abstand angeordnet ist. Die alkalische Substanz wird mittels der Flachstrahldüse 34 über eine begrenzte Fläche verteilt, und zwar in einer Menge von bis zu etwa 200 L/h. Bevorzugt ist die Flachstrahldüse 34 derart ausgerichtet orientiert, daß insbesondere in Abhängigkeit der Teilchengröße des Ausgangsmaterials E dieses aufgewirbelt wird.

Bevorzugt ist der Behälter 50 mittels einer Aufhängung 13 drehbar in dem Reaktor 10 gelagert und wird durch einen Antrieb 60 gedreht. Der Antrieb 60 umfaßt einen Antriebsmotor 62, ein Getriebe 64, welches eine Umsetzung bzw. Reduktion der Drehgeschwindigkeit erlaubt und insbesondere die Drehbewegung in eine dem Reaktor angepaßten Richtung umlenkt, und eine Antriebswelle. Der Behälter 50 kann somit mit einer vorbestimmten bzw. vorbestimmbaren, insbesondere variablen, Winkelgeschwindigkeit von 0 bis 54 Umdrehungen pro Minute gedreht werden.

30

In dem Reaktor 10 ist weiterhin eine zweite Zuführeinrichtung 20 vorgesehen zum Zuführen von Ozon. Die zweite Zuführeinrichtung 20, insbesondere in

Gestalt einer Düse, ist insbesondere in einem unteren, insbesondere feststehenden, Bereich des Reaktors 10 angeordnet. Die zweite Zuführeinrichtung umfaßt einen Druckanschluß 22, welcher für die Verbindung der Zuführeinrichtung 20 mit einer (nicht gezeigten) Ozonliefereinrichtung, insbesondere einem Ozonisator, vorgesehen ist.

Der Reaktor 10 weist insbesondere ein Gehäuse auf, welches einen Unterteil 12, einen Mittelteil 14 und einen Deckel 16 aufweisen kann. Die verschiedenen Elemente des Reaktors sind bevorzugt aus Edelstahl, Polytetrafluoräthylen (PTFE) oder Glas gebildet, wobei der Mittelteil 14 bevorzugt aus im wesentlichen Glas gebildet ist, wodurch die Beobachtung der Vorgänge im Inneren des Reaktors 10 vorteilhaft ermöglicht wird. Der Mittelteil 14 wird bevorzugt durch Flansche 14' und 14'' mit dem Unterteil 12 bzw. dem Deckel 16 verbunden, wobei Dichtungen 15 zum Abdichten der Verbindungen vorgesehen sind. Das untere Teil bzw. der Reaktorboden 12 und der Deckel 16 sind aus einem Material gebildet, das gegen organische Lösungsmittel und Lauge resistent ist, bevorzugt aus Edelstahl oder PTFE.

Die erste Zuführeinrichtung 30 ist bevorzugt an dem Deckel 16 des Gehäuses vorgesehen, wobei die Verbindung flexibel und/oder entfernbar vorgesehen ist, um den Deckel 16 von dem Mittelteil 14 entfernen zu können. Weiterhin ist an dem Deckel 16 eine Belüftungseinrichtung 40 mit einem Anschluß 42 vorgesehen zum Belüften des Reaktors 10 z.B. bei Öffnungsvorgängen.

Die zweite Zuführeinrichtung 20 ist bevorzugt an dem Unterteil 12 vorgesehen, welcher bevorzugt feststehend ist, wodurch eine gute Durchdringung von unten des Ausgangsmaterials E, insbesondere in Form eines Granulats, mit Ozon gewährleistet ist.

In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform kann eine dritte Zuführeinrichtung auch am Deckel 16 des Gehäuses vorgesehen sein. Somit kann auch vom Deckelteil aus Ozon eingeführt werden. Gegebenenfalls kann dann die im Unterteil vorgesehene Zuführeinrichtung 20 geschlossen sein.

Der Behälter 50 ist insbesondere als Filterkorb ausgebildet, welcher Poren mit einem Durchmesser von 50 bis 300 μm , bevorzugt von 70 bis 200 μm , und besonders bevorzugt von etwa 100 μm aufweist. Der Filterkorb ist bevorzugt aus Stahl und bevorzugt lösbar befestigt und somit gegebenenfalls herausnehm-
5 bar, um insbesondere ein leichtes Entfernen von Rückständen aus dem Behälter 50 zu erlauben.

Der Reaktor 10 weist weiterhin bevorzugt einen Anschluß für Druckluft bzw. einem inerten Gas bzw. Gasmisch auf, um das Ozon z.B. vor einer Öffnung
10 des Reaktors 10 aus diesem zu entfernen. Weiterhin ist eine Ablaufeinrichtung 70 mit einem Anschluß 72 vorgesehen, welche zum Ablassen des ozonisierten Regenerates dient, das mit der alkalischen Substanz versetzt ist.

In einer nicht dargestellten Ausführungsform ist eine vermischungs- bzw. Mischeinrichtung vorgesehen, welche das Ausgangsmaterial, welches z.T. mit der alkalischen Substanz benetzt ist und von dem Ozon durchsetzt wird, insbesondere verstärkt durchmischt. Die Mischeinrichtung kann ein von dem feststehenden Deckel herabhängender Stab sein, welcher an dem von dem Deckel entfernten Ende ein Mischeinrichtungsblech aufweist. Das Mischeinrichtungsblech ist
15 im wesentlichen senkrecht bezüglich der Bewegung des Ausgangsmaterials im Behälter angeordnet und verursacht eine Durchmischung bzw. Umwälzung des mit der alkalischen Substanz und/oder Ozon versetzten Ausgangsmaterials. Das Mischeinrichtungsblech kann jedoch aus eine in sich gebogene Gestalt, z.B. eine propellerähnliche Gestalt, aufweisen.
20

25 In der in Fig. 2 gezeigten weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktors 110 ist ein Behälter 150, 150' vorgesehen, in welchen durch eine Ausgangsmaterialzuführeinrichtung 152' ein Ausgangsmaterial zugeführt wird. Weiterhin ist eine erste Zuführeinrichtung 130 vorgesehen, welche eine alkalische Substanz dem Behälter zuführt. Das in einem Ozonisator 122 gebildete Ozon
30 bzw. Ozon-Sauerstoff-Gemisch wird dem Behälter 150, 150' durch eine zweite Zuführeinrichtung 120 zugeführt, und zwar in einem unteren Bereich dessen. Der Behälter 150, 150' ist bevorzugt durch ein Ventil 154' in zwei Bereiche

unterteilt, und zwar in einen oberen Behälter 150 und einen unteren Behälter 150'. In dem Behälter 150, 150', bevorzugt in dem unteren Behälter 150', ist eine Mischeinrichtung 160' vorgesehen, welche insbesondere eine Förderschnecke oder zwei gegenläufige Förderschnecken umfaßt. Das Ventil 154' dient insbesondere der Unterteilung des Behälters 150, 150', wenn das Ausgangsmaterial in zwei aufeinanderfolgenden Schritten mit der alkalischen Substanz und dem Ozon in Kontakt gebracht werden soll.

Benachbart zu dem oberen Bereich 150 des Behälters 150, 150' ist eine Abföhreinrichtung 124' vorgesehen zum Abführen von ungebrauchtem Ozon oder von einem Ozon enthaltenden Gasgemisch, welches dem Ozonisator 122 zur Wiederverwendung rückgeleitet wird.

In dem unteren Bereich 150' des Behälters 150, 150' ist eine Abföhreinrichtung 140' zum Abführen des ozonisierten Regenerats R vorgesehen. Die Abföhreinrichtung 140' umfaßt insbesondere eine Filtereinrichtung 144', welche Poren aufweist mit einem Durchmesser von 50 bis 300 μm , bevorzugt von 70 bis 200 μm , und besonders bevorzugt von etwa 100 μm . Weiterhin ist eine Rückleiteinrichtung 142' vorgesehen, welche die ausgefilterte Reaktionslösung dem Behälter 150, 150' rückleitet, um dieses wiederzuverwenden. Das in der Filtereinrichtung 144' vorhandene Regenerat R, welches von der Reaktionslösung getrennt wurde, wird aus der Filtereinrichtung 144' kontinuierlich abgeleitet bzw. diskontinuierlich entfernt.

Um die Zuführung des Regenerats R zur Filtereinrichtung 144' zu unterbrechen, z.B. wenn man das Regenerat R aus der Filtereinrichtung 144' entfernen will, ist eine Ventileinrichtung 146' in dem unteren Bereich 150' des Behälters 150, 150' vorgesehen. In einer nicht dargestellten Ausführungsform ist hingegen eine Ableiteinrichtung zum kontinuierlichen Ableiten des Regenerates vorgesehen, wodurch der Reaktor auch für den kontinuierlichen Bereich geeignet ist.

In Fig. 3 ist eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung für den Abbau von Elastomeren gezeigt.

Die Vorrichtung umfaßt einen bevorzugt erfindungsgemäßen Reaktor B1, in welchem ein Elastomer enthaltendes Ausgangsmaterial mit einer alkalischen Substanz und Ozon in Kontakt gebracht wird. Der Reaktor B1 umfaßt bevorzugt einen Behälter 250 zum Aufnehmen des Ausgangsmaterials, eine erste Zuführ-
5 einrichtung 230 zum Zuführen der alkalische Substanz, insbesondere mittels einer Hochdruckdüse 234, und eine zweite Zuführeinrichtung 220 zum Zuführen des Ozons.

Das Ozon wird bevorzugt in einem Ozonisator X1 erzeugt, welchem bevorzugt
10 Sauerstoff zugeleitet wird und in dem insbesondere durch Hochspannungsentladungen Ozon erzeugt wird. Bevorzugt wird der Ozonisator X1 durch Kühlwasser mit einer Vorlauftemperatur von 20°C gekühlt, welches entweder durch einen Luftkühler oder durch eine Kältemaschine temperiert wird.

Bevorzugt ist der Behälter 250 drehbar in dem Reaktor B1 gelagert und durch einen Motor 260 angetrieben. Weitere Merkmale des Reaktors B1 sind bevorzugt jene, welche in Verbindung mit den in Fig. 1 und 2 gezeigten Ausführungs-
15 formen beschrieben wurden.

Weiterhin ist eine Ablaufeinrichtung 270 vorgesehen, welche das ozonisierte Regenerat einen bevorzugt liegenden Abscheider B2 von dem Reaktor B1 zu-
20 führt. Die Ablaufeinrichtung 270 ist bevorzugt in einem unteren Bereich des Reaktors B1 angeordnet.

In dem Abscheider B2 wird das Regenerat bei einer extrem niedrigen Strömungs-
25 geschwindigkeit abgeschieden, insbesondere von etwa 0,003 m/s, wodurch eine gute Abscheidung erzielt wird. Um einen niedrigen Anteil an leichter Phase, insbesondere von einer organischen Phase, abzutrennen, wird der Trennspiegel in einen eingeeengten Dom B2D des Abscheiders verlegt. Es kann somit die leichte
30 Phase an dem eingeeengten Dom B2D abgezogen werden, und zwar insbesondere diskontinuierlich.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann auch eine Online-

Prüfung der organischen Phase im Abscheider B2 oder vor dem Abscheider B2 in der Ablaufeinrichtung 270 vorgesehen sein, um den Grad bzw. die Vollständigkeit des Elastomer-Abbaues festzustellen. Diese Online-Prüfung kann mittels geeigneter Vorrichtungen, beispielsweise mittels IR-Spektroskopie, durchgeführt werden.

5

Weiterhin ist in der Vorrichtung eine Vorlage B4 für die alkalische Substanz vorgesehen. Die alkalische Substanz wird aus der Vorlage B4 über die erste Zuführeinrichtung 230 in den Reaktor B1 gegeben. Zu diesem Zweck ist eine Verbindungsleitung zwischen der ersten Zuführeinrichtung 230 und der Vorlage B4 und/oder dem Abscheider B2 vorgesehen. Bevorzugt ist zwischen dem Abscheider B2 und dem Reaktor B1 ein Pufferbehälter B3 für die alkalische Substanz vorgesehen und eine Hochdruckpumpe P1 sorgt bevorzugt für das Zuführen der alkalischen Substanz zu der ersten Zuführeinrichtung 230 unter einem hohen Druck. Der Pufferbehälter B3 weist bevorzugt einen pH-Fühler F3 auf.

10

15

Ein Wärmeaustauscher W1, insbesondere ein Edelstahlringkühler, ist thermisch mit der Vorlage B4 gekoppelt vorgesehen, der die in der Vorlage B4 entstehende Wärme, z.B. durch Lösen von Natrongranulat in Wasser, Verdünnen von Natronlauge oder beim Neutralisieren entstehende Wärme, ableitet. Der Wärmeaustauscher W1 weist insbesondere glatten Oberflächen auf, wodurch Ablagerungen weitgehend vermieden werden.

20

Dem Wärmeaustauscher W1 ist eine Einrichtung W2 mit Kalt-Wasser-Salz vorgeschaltet.

25

Die Vorlage B4 ist weiterhin vorgesehen mit: einer Frischwasserzuleitung, einem pH-Fühler F4, einem über eine Dosierpumpe P3 verbundenen Vorlagekanister B6 für Reagenzien, z.B. konzentrierter Salzsäure, einem über eine weitere Dosierpumpe P2 verbundenen weiteren Vorlagekanister B7 für weitere Reagenzien, z.B. zur "Nachspeisung" konzentrierter Natronlauge, und einem durch einen Motor B4RM angetriebenen Rührwerk B4R.

30

Sowohl der Reaktor B1, als auch der Abscheider B2, der Pufferbehälter B3 und die Vorlage B4 sind direkt oder über ein federvorgespanntes Abbläßventil mit einer Belüftungseinrichtung über Leitungen bevorzugt aus Glas verbunden, wobei die Belüftungseinrichtung insbesondere den gegebenenfalls in einem der Gefäße entstehenden Überdruck ableitet. Die Belüftungseinrichtung kann auch einen Ozonvernichter B5 insbesondere mit einem entsprechenden Vorlagekanister B8 und einer Dosierpumpe P4, umfassen. Bevorzugt weist der Reaktor B1 eine Druckluftzuführeinrichtung 270 zum steuer- bzw. regelbaren Zuführen von Druckluft auf.

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung für den Abbau von Elastomeren sind alle vorgesehene Einrichtungen, Leitungen und Verbindungen bevorzugt aus Werkstoffen gebildet, die gegen organische Lösungsmittel, Lauge und Oxidationsmittel resistent sind, bevorzugt im wesentlichen aus Edelstahl, Glas und/oder PTFE.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist somit sowohl ein kontinuierlicher als auch diskontinuierlicher Betrieb möglich.

Gemäß einer weiteren (nicht gezeigten) Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt der Reaktor eine Aufnahmeeinrichtung, der das Ausgangsmaterial z.B. ein Autoreifen bevorzugt als ganzes zugeführt wird. Die Aufnahmeeinrichtung kann insbesondere eine in bzw. an einer Schiene geführte Halteeinrichtung (z.B. einen oder mehrere Haken od. dgl.) aufweisen, welche zur Beförderung bzw. Bewegung des Ausgangsmaterials entlang eines vorbestimmten bzw. vorbestimmbaren Weges bzw. Pfades geeignet ist. Die Aufnahmeeinrichtung, insbesondere die Schiene, ist bevorzugt an einer Oberseite des Reaktors befestigt und erlaubt es, das Ausgangsmaterial in einer hängenden Weise in dem Reaktor zu bewegen. Der Reaktor umfaßt weiterhin eine erste Zuführeinrichtung zur Zuführung einer alkalischen Substanz, welche bevorzugt unter hohem Druck insbesondere mittels einer oder mehreren Düsen auf das Ausgangsmaterial aufgesprüht bzw. aufgebracht werden kann. Das Ausgangsmaterial ist somit der alkalischen Substanz aus der ersten Zuführeinrichtung und Ozon aus einer

zweiten Zuführeinrichtung ausgesetzt, wobei abgebaute Elastomere, insbesondere Kautschukelastomere nach unten abtropfen bzw. abfließen können, wo sie durch eine Aufnahmeeinrichtung z.B. einem Ablauf aufgenommen werden. Die Düsen sind hierbei insbesondere derart angeordnet, daß das Ausgangsmaterial im hängenden bzw. aufgehängten bzw. gehaltenen Zustand mit alkalischer Substanz benetzt werden kann.

Der Reaktor umfaßt weiterhin eine Begrenzungseinrichtung zu dessen räumlicher Begrenzung, welche eine oder mehrere gemauerte, mit einer Schutzschicht (z.B. aus korrosionsbeständige Kacheln) versehene Wandungen und/oder Metallwandungen od. dgl. aufweisen kann.

Die Erfindung wird nun weiter mit Bezug auf die nachfolgenden Beispiele beschrieben.

BEISPIEL 1

Es wurde Weichflachdichtungsmaterial Novapress 200 der Fa. Frenzelit per Ozonolyse abgebaut. Die Rezeptur von Novapress 200 ist wie folgt:

		Anteil (%)	Gruppe
25	Naturkautschuk	2,83	Elastomer-/Bindemittel
	Kynac 34-140	12,74	
	Buna 1572	5,66	
30	Twaron	5,65	Faseranteil
	Kevlar	5,65	
35	Kieselgur	16,14	Füllstoffe
	Schwerspat	17,69	
	Kieselgur 28 MO	19,46	
	HDK H15	10,32	

- 20 -

	Schwefel	0,53	
	Vulkanox MB	0,11	
	Vulkanox HS	0,19	
	Zinkoxid Hansa Ultra	1,69	Vernetzungssystem
5	Vulkacit L	0,29	
	Vulkacit Thiuram C	0,74	
	Vulkacit D	0,14	
10	Hostasin-Rot B 30	0,18	Farbstoff

Das Dichtungsmaterial (1 kg) wurde auf Stücke mit ca. 5 cm Durchmesser zer-
 kleinert und in den Filterkorb des Reaktors eingefüllt. Darüber wurde ein Gemisch
 15 von 1 N NaOH/Toluol mit einem Druck von 3×10^8 Pa (30 bar) bei 150 Liter/-
 Std. gesprüht. Die Temperatur lag bei 22°C. Als Phasentransferkatalysator
 wurde Tetrabutylammoniumjodid verwendet. Die Ozonmischung bestand aus
 1% Ozon und 99% Sauerstoff. Die Reaktionszeit betrug 20 Minuten.

20 Nach Beendigung der Ozonolyse wurde das Reaktionsgemisch über einen Glasfil-
 tertiegel abfiltriert, der Filtrückstand mit wenig heißem Toluol gewaschen und
 dann bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Das Filtrat wurde eingeeengt und
 gaschromatographisch bzw. IR-spektrochemisch und naßchemisch untersucht.

25 Im Toluolfiltrat wurden mittels GC/MS identifiziert:

- Essigsäureethylester, $C_4H_8O_2$
- Ethylbenzol, C_8H_{10}
- Cyclopenten-1-Ethenyl-3-Methylen, C_8H_{10}
- Butoxy-Methylbenzol, $C_{11}H_{16}O$
- 30 - Phenyl-Propandioxoylsäure, $C_9H_8O_4$
- 3-Cyclohexen-1-Carboxaldehyd-1-Methyl, $C_8H_{12}O$
- Iodomethylbenzol, C_7H_7I
- 1,2-Benzoldicarbonsäure-bis(2-ethylhexyl)ester, $C_{24}H_{38}O_4$

35 Die IR-spektroskopische Charakterisierung der festen Ozonolyseprodukte zeigte
 die Anwesenheit von unverändertem Polyaramid. In der wässrigen Phase des
 Reaktionsansatzes konnten Sulfationen nachgewiesen werden.

Beispiel 2

Es wurde Altgummi aus der Reifenherstellung (SBR-Mischung) durch die erfindungsgemäße Ozonolyse abgebaut. Das Altgummi (1 kg) wurde in den Filterkorb des Reaktors eingeführt. Darüber wurde ein Gemisch von 1 M NaOH/Toluol mit einem Druck von 3×10^6 Pa (30 bar) bei 150 Liter/Std. gesprüht. Die Temperatur lag bei 22°C. Als Phasentransferkatalysator wurde Tetrabutylammoniumjodid verwendet. Die Ozonmischung bestand aus 4 % Ozon und 96 % Sauerstoff. Die Reaktionszeit betrug 35 Minuten.

Nach Beendigung der Ozonolyse wurde das Reaktionsgemisch über einen Glasfilterziegel abfiltriert, der Filterrückstand mit wenig heißem Toluol gewaschen und dann bei 120°C im Trockenstand getrocknet. Das Filtrat wurde eingeeengt und gaschromatographisch bzw. IR-spektrochemisch und naßchemisch untersucht. Dabei wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte festgestellt. Die Angaben in Tabelle 1 beziehen sich auf den Einsatz von 1 t Altgummi bei 90%igem Stoffumsatz.

Tabelle 1

Physikalisch-chemische Charakterisierung der Produkte/Rückstände am Beispiel des Abbaus einer SBR-Mischung mit Metall und Gewebe zur Stabilisierung

1. Elastomeranteil (40 %)

Stoff	Analyseverfahren	Gew.-%
Aceton	IR, GC/MS	12,5
Benzaldehyd	IR, GC/MS	25,0
Ethylbenzen	IR, GC/MS	25,0
Methylethylketon	IR, GC/MS	12,5
Benzenkarbonsäure	IR, GC/MS	10,0
höhere Karbonsäure	IR, GC/MS	3,0
höhere Aldehyde	GC/MS	8,0
höhere Alkohole	GC/MS	4,0

2. Füllstoffe (40 %)

Ruß	Gravimetrie	25,0
Schwefel	Gravimetrie	2,0
Wachse	GC/MS	13,0
Weichmacher	GC/MS	
Alterungsschutzmittel	GC/MS	
Vulkanisationsbeschleuniger	GC/MS	

3. Stabilisierungsmaterialien (20 %)

Metalle	naßchemisch	15
Gewebe	IR	5

Beispiel 3

Es wurde ein Naturkautschuk-Material (Hochdruckschläuche) durch die erfindungsgemäße Ozonolyse abgebaut.

Die stoffliche Zusammensetzung dieser Schläuche mit Metall und Gewebe als Stabilisierungsmaterialien war wie folgt:

Elastomeranteil (Naturkautschuk)	45 %
Füllstoffe	40 %
- Ruß	20 %
- Schwefel	3 %
- Wachse	17 %
- Weichmacher	
- Alterungsschutzmittel	
- Vulkanisationsbeschleuniger	
Stabilisierungsmaterialien	15 %
- Metall	10 %
- Gewebe	5 %

1 kg des Naturkautschuk-Materials wurde in den Filterkorb des Reaktors eingeführt. Darüber wurde ein Gemisch von 1 N NaOH / 5 % Isopropanol mit einem Druck von 3×10^6 Pa (30 bar) bei 150 Liter/Std. gesprüht. Die Temperatur lag bei 22°C. Als Phasentransferkatalysator wurde Tetrabutylammoniumjodid verwendet.

Die Ozonmischung bestand aus 5 % Ozon und 95 % Sauerstoff. Die Reaktionszeit betrug 20 Minuten. Dabei wurde ein 81 % Umsatz erzielt.

- 24 -

Nach Beendigung der Ozonolyse wurde das wäßrige Medium des Reaktionsgemisches mit Ether extrahiert und ein Extrakt mit Hilfe von GCMS untersucht. Massenspektroskopisch wurden folgende Substanzen nachgewiesen:

- $C_7H_{12}O_2$: Tetrahydro-3,5-dimethyl-pyran-2-on
- $C_7H_{16}O$: 2,3-Dimethyl-1-pentanol
- $C_{16}H_{28}$: Hexadecahydro-cyclobuta(1,2:3,4)dicycloocten
- $C_8H_{12}O$: 3-Methyl-2-norcaranon
- $C_{14}H_{28}$: nicht definierter Kohlenwasserstoff.

Beispiel 4

Physikalisch-chemische Charakterisierung der Produkte/Rückstände am Beispiel des Abbaus einer NBR/SBR Mischung mit Metall und Gewebe zur Stabilisierung

Reaktionsbedingungen:

Temperatur:	30°C
Druck:	1×10^7 Pa (100 bar)
Konzentration der Lauge:	2 N
Katalysator:	Tetrabutylammoniumiodid
Ozongehalt:	3 %

Es wurde ein Stoffumsatz von 80% erzielt:

1. Elastomeranteil (40 %)

Stoff	Analyseverfahren	Gewichtsprozent
Benzaldehyd	JR, GC/MS	10 %
sek.-Butylamin	JR, GC/MS	8 %
Etylbenzen	GC/MS	15 %
höhere primäre und sekundäre Alkohole	JR, GC/MS	20 %
höhere primäre und sekundäre Amine	JR, GC/MS	15 %
höhere Aldehyde	IR, GC/MS	15 %
Karbonsäuren	IR, GC/MS	10 %
Methylethylketon	G /MS	7 %

- 26 -

2. Füllstoffe (45 %)

Ruß	Gravimetrie	20 %
Schwefel	Gravimetrie	2,5 %
Wachse	GC/MS	22,5 %
Weichmacher	GC/MS	
Alterungsschutzmittel	GC/MS	
Vulkanisationsbeschleuniger	GC/MS	

3. Stabilisierungsmaterialien (15 %)

Metalle	naßchemisch	5 %
Gewebe	JR	10 %

Bezugszeichenliste

	10	Reaktor
	12	Unterteil
	13	Aufhängung
	14	Mittelteil
5	14' und 14''	Flansch
	15	Dichtung
	16	Deckel
	20	zweite Zuführeinrichtung
	22	Anschluß
10	30	erste Zuführeinrichtung
	32	Anschluß
	34	Hochdruckdüse
	40	Belüftung
	42	Belüfungsanschluß
15	50	Behälter
	52	Boden
	60	Antrieb
	62	Antriebsmotor
	64	Getriebe
20	66	Antriebswelle
	70	Abführeinrichtung
	72	Anschluß
	110	Reaktor
	120	zweite Zuführeinrichtung
25	122	Ozonisator
	124'	Leitung
	130	erste Zuführeinrichtung

	140'	Abführeinrichtung
	142'	Leitung
	144'	Filtereinrichtung
5	146'	Ventileinrichtung
	150	oberer Behälter
	150'	unterer Behälter
	152'	Zuführeinrichtung für Ausgangsmaterial
	154'	Ventileinrichtung
10	160'	Fördereinrichtung
	220	zweite Zuführeinrichtung
	230	erste Zuführeinrichtung
	234	Hochdruckdüse
	240	Belüftung
15	242'	Leitung für gefilterte Reaktionslösung
	250	Behälter
	260	Antrieb
	270	Abführeinrichtung
	280	Druckluftanschluß
20	X1	Ozonisator
	B1	Reaktor
	B2	liegender Abscheider
	B3	Pufferbehälter
	B4	Vorlage für alkalische Substanz
25	B4R	Rührwerk
	B4RM	Motor
	B5	Ozonvernichter
	P1	Hochdruckpumpe
	P2	Dosierpumpe
30	P3	Dosierpumpe
	P4	Dosierpumpe
	F3	pH-Fühler
	F4	pH-Fühler

	B6	Vorlagekanister
	B7	Nachspeisung
	B6	Vorlagekanister
5	W2	
	W1	Wärmeaustauscher
	B2D	eingengter Dom
	R	Regenerat
	E	Elastomere bzw. Ausgangsmaterial
10	ML	Mittellinie

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abbau von Elastomeren, insbesondere von Kautschuk-Elastomeren, durch Einwirkung von Sauerstoff und Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls zerkleinerte Elastomer-, insbesondere Kautschuk-, enthaltende Ausgangsmaterial einem Gasgemisch von 0,5 bis 5 Vol-% Ozon und 99,5 bis 95 Vol-% Sauerstoff und mindestens einer alkalischen Substanz in einem wäßrigen und/oder organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators aussetzt, wobei die alkalische Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und Ammoniumhydroxid besteht, und wobei die alkalische Lösung in Gegenwart des Ozons durch Düsen, zumindest zeitweilig unter hohem Druck von 1×10^6 bis zu 1×10^7 Pa (10 bis zu 100 bar), auf das Ausgangsmaterial aufgebracht wird.
2. Verfahren zum Abbau von Elastomeren, insbesondere von Kautschuk-Elastomeren, durch Einwirkung von Sauerstoff und Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls zerkleinerte Elastomer-, insbesondere Kautschuk-, enthaltende Ausgangsmaterial einem Gasgemisch von 0,5 bis 5 Vol-% Ozon und 99,5 bis 95 Vol-% Sauerstoff und mindestens einer alkalischen Substanz in einem wäßrigen und/oder organischen Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators aussetzt, wobei die alkalische Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Alkalimethallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und Ammoniumhydroxid besteht, und wobei die alkalische Lösung in Gegenwart des Ozons durch Düsen, zumindest zeitweilig unter hohem Druck von 1×10^6 bis zu 5×10^7 Pa (10 bis zu 500 bar), bevorzugt von 1×10^6 bis zu 1×10^7 Pa (10 bis 100 bar) auf das Ausgangsmaterial aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial natürlichen Kautschuk oder ein Polymer enthaltend C₄-C₆-konjugierte Diolefine, insbesondere vulkanisierten Kautschuk oder vulkanisierte Polymere, einsetzt.
- 5
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial ein Polymer aus der Gruppe Polybutadien, Polyisopren, Isobutylen-Butadien-Polymer, Isobutylen-Isopren-Polymer, Isobutylen-Piperylen-Polymer oder Isobutylen-Dimethylbutadien-Polymer, ein Polymer aus Isobutylen und einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin, ein bromiertes oder chloriertes Polymer aus Isobutylen und einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin, Isobutylen-Isopren-Divinylbenzopolymer, ein Isobutylen-Isopren-2,5-Dimethyl-1,5-hexadienpolymer, ein Polymer aus einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin und einem Vinyl- oder Vinyliden-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoff, oder ein Polymer aus einem C₄-C₆-konjugierten Diolefin und einem C₃-C₅-ungesättigten Nitrilgruppen enthaltenden Monomer einsetzt.
- 10
- 15
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Substanz Natriumhydroxid oder Calciumhydroxid, insbesondere eine wässrige Lösung von 1 bis 5 M, ist.
- 20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Toluol/NaOH-Gemisch einsetzt.
- 25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von -60°C bis 35°C, insbesondere bei Raumtemperatur, arbeitet.
- 30
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeit von 5 bis 240 Minuten, insbesondere von 10 bis 30 Minuten beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Phasentransferkatalysator aus der Gruppe der tertiären Ammoniumsalze und/oder Phosphoniumsalze, insbesondere aus der Gruppe Tetrabutylammoniumjodid, -chlorid, -bromid, -hydroxid oder Tetrabutylphosphoniumchlorid einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis von Phasentransferkatalysator zu aufzuarbeitendem Elastomer-material in der Größenordnung von 1:3 bis 1:8 wählt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial Dichtungsabfälle, Gummitteile, die insbesondere faserverstärkt sind, einsetzt.
12. Reaktor (10; 110) zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, welcher umfaßt:
- eine Aufnahmeeinrichtung, insbesondere einen Behälter (50; 150, 150'; 250), welcher ein gegebenenfalls zerkleinertes, das Elastomer bzw. Elastomerkautschuk enthaltende Ausgangsmaterial (E) zugeführt wird;
 - eine erste Zuführeinrichtung (30, 34; 130; 230), welche eine alkalische Substanz zuführt;
 - eine zweite Zuführeinrichtung (20; 120; 220), welche Ozon zuführt;
- wobei die Aufnahmeeinrichtung (50; 150, 150'; 250), die erste Zuführeinrichtung (30, 34; 130; 230) und die zweite Zuführeinrichtung (20; 120; 220) derart angeordnet sind, daß das der Aufnahmeeinrichtung (50; 150, 150'; 250) zugeführte Ausgangsmaterial (E) dem Ozon, der alkalischen Substanz, gegebenenfalls dem Phasentransferkatalysator, ausgesetzt ist und wobei zumindest zeitweilig die alkalische Substanz bei einem hohen Druck von 1×10^6 bis 5×10^7 Pa (10 bis 500 bar), bevorzugt von 1×10^6 bis 1×10^7 Pa (10 bis 100 bar) auf das Ausgangsmaterial (E) aufbringbar ist.

13. Reaktor gemäß Anspruch 12, bei dem die erste Zuführeinrichtung (30, 34; 234) eine Düse, insbesondere eine Flachstrahldüse (34; 234) zum Zuführen der alkalische Substanz umfaßt.
- 5 14. Reaktor gemäß Anspruch 12 oder 13, bei dem die Aufnahmeeinrichtung, insbesondere der Behälter (50; 250) beweglich bzw. drehbar gelagert ist und bevorzugt durch einen Antrieb (60; 260) angetrieben wird.
- 10 15. Reaktor gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, bei dem der Behälter (50; 250) einen Boden (52) umfaßt, welcher Poren aufweist, wobei insbesondere die Poren einen Durchmesser von 50 bis 300 μm , bevorzugt von 70 bis 200 μm , und besonders bevorzugt von etwa 100 μm aufweisen.
- 15 16. Reaktor gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, bei dem ein Druckluftanschluß (280) vorgesehen ist zum Entfernen des Ozons aus dem Reaktor (B1).
- 20 17. Reaktor gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, bei dem eine Temperiereinrichtung vorgesehen ist zum Einstellen einer vorbestimmten bzw. vorbestimmbaren Temperatur im Innern des Reaktors (10; 110; B1), wobei die Temperatur bevorzugt von zwischen -60°C bis 35°C beträgt.
- 25 18. Reaktor gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, bei dem eine Abföhreinrichtung (70; 140'; 270) vorgesehen ist zum Abführen des behandelten Ausgangsmaterials (E) als ein ozonisiertes Regenerat.
19. Reaktor gemäß einem der Ansprüche 12 bis 18, bei dem eine Filtereinrichtung (52; 144'; B2) das ozonisierte Regenerat (R) ausfiltert.
- 30 20. Reaktor gemäß Anspruch 19, bei dem die von dem ozonisierten Regenerat (R) durch Filterung gefilterte Reaktionslösung durch eine Leitung (142'; 242') dem Behälter (150, 150'; 250) zugeführt wird.

21. Reaktor gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20, bei dem das zugeführte Ozon in einem Ozonisator (122; X1) erzeugt wird, wobei insbesondere eine Leitung (124') vorgesehen ist, welche das durch die zweite Zuführeinrichtung zugeführte Ozon oder Gasgemisch dem Ozonisator (122) zurückführt.
22. Reaktor gemäß einem der Ansprüche 12 bis 21, bei dem eine Vermischungseinrichtung (160') die Vermischung von Ozon, alkalische Substanz und Ausgangsmaterial, bevorzugt in der Aufnahmeinrichtung (150, 150') insbesondere durch Bewegung des Ausgangsmaterials unterstützt.
23. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, welche einen Reaktor (B1), insbesondere gemäß einem der Ansprüche 11 bis 22 aufweist, bei welcher zusätzlich angeordnet ist:
- ein Abscheider (B2), welcher das Regenerat (R) von den Reaktionslösung abtrennt;
 - ein Vorlagebehälter (B4) für eine alkalische Substanz, wobei eine erste Zuführeinrichtung (230) die alkalische Substanz dem Reaktor (B1) zuführt.
24. Vorrichtung gemäß Anspruch 23, bei der eine Leitung (242') vorgesehen ist, um die in dem Abscheider (B2) abgetrennte Reaktionslösung dem Reaktor (B1) zuzuführen.
25. Vorrichtung gemäß Anspruch 24, bei der die Reaktionslösung in einen Pufferbehälter (B3) einführbar ist, welcher zwischen dem Abscheider (B2) und dem Reaktor (B1) angeordnet ist, wobei die im Pufferbehälter (B3) gespeicherte Reaktionslösung dem Reaktor zugeführt werden kann.
26. Vorrichtung gemäß Anspruch 24 oder 25, bei der die abgetrennte Reaktionslösung mittels einer Pumpe (P1), bevorzugt einer Hochdruckpumpe, dem Reaktor (B1) zugeführt ist.

27. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 23 bis 26, bei der der Vorlagebehälter (B4) für eine alkalische Substanz eine Rührwerkeinrichtung (B4R) aufweist, welche bevorzugt durch einen Rührwerkantrieb (B4RM) angetrieben ist.
- 5
28. Vorrichtung gemäß Anspruch 27, bei der eine erste Dosierpumpe (P3) Salzsäure aus einem ersten Vorlagekanister (B6) dem Vorlagebehälter (B4) zuführt.
- 10
29. Vorrichtung gemäß Anspruch 27 oder 28, bei der eine Dosierpumpe (P3) die alkalische Substanz aus einem zweiten Vorlagekanister (B6) dem Vorlagebehälter (B4) zuführt.
- 15
30. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 23 bis 29, bei der ein Ozonvernichter (B5) zum Vernichten des aus dem Reaktor (B1) austretenden Ozons vorgesehen ist.
- 20
31. Vorrichtung gemäß Anspruch 30, bei der eine dritte Dosierpumpe (P3) chemische Stoffe aus einem dritten Vorlagekanister (B8) dem Ozonvernichter (B5) zuführt.

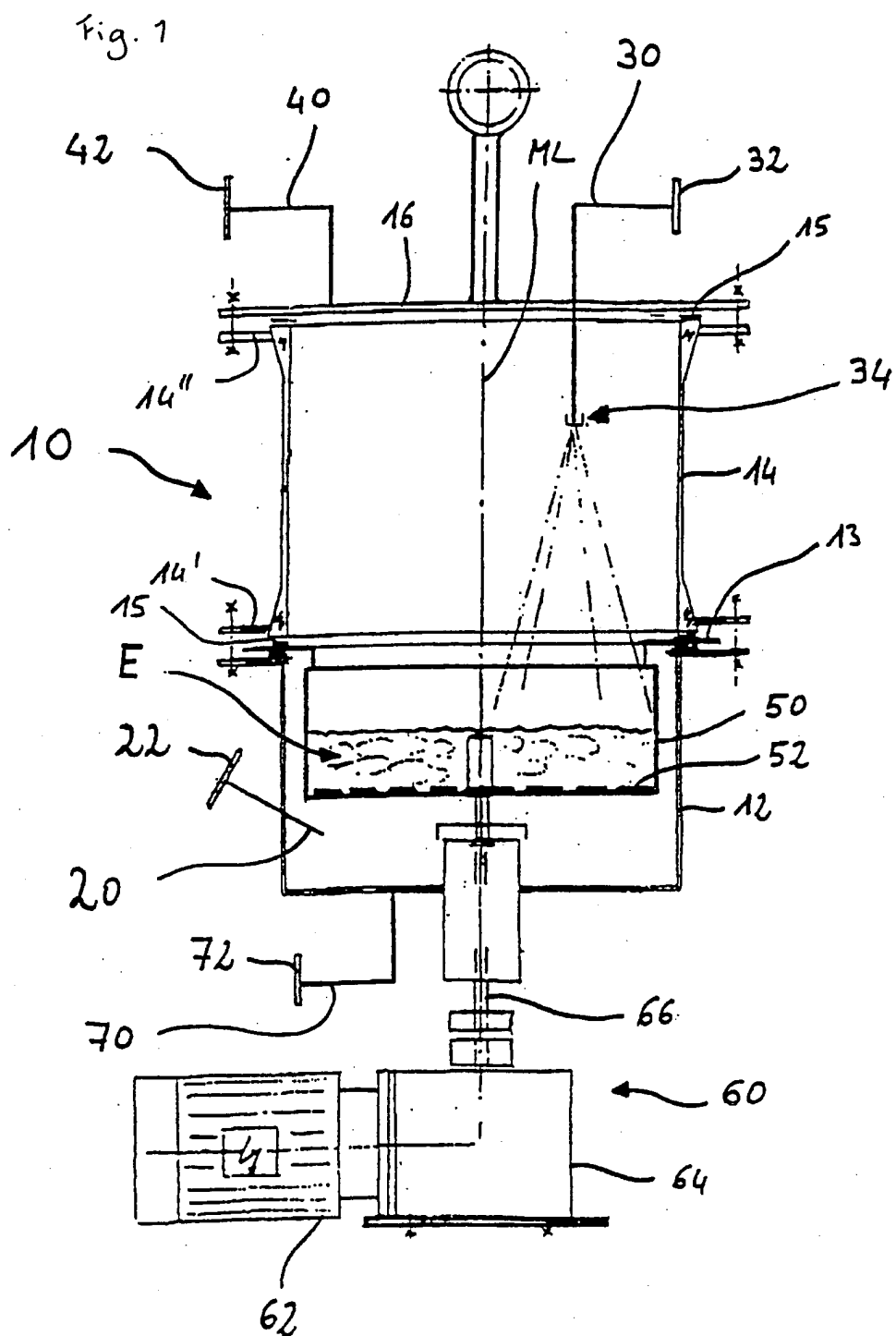
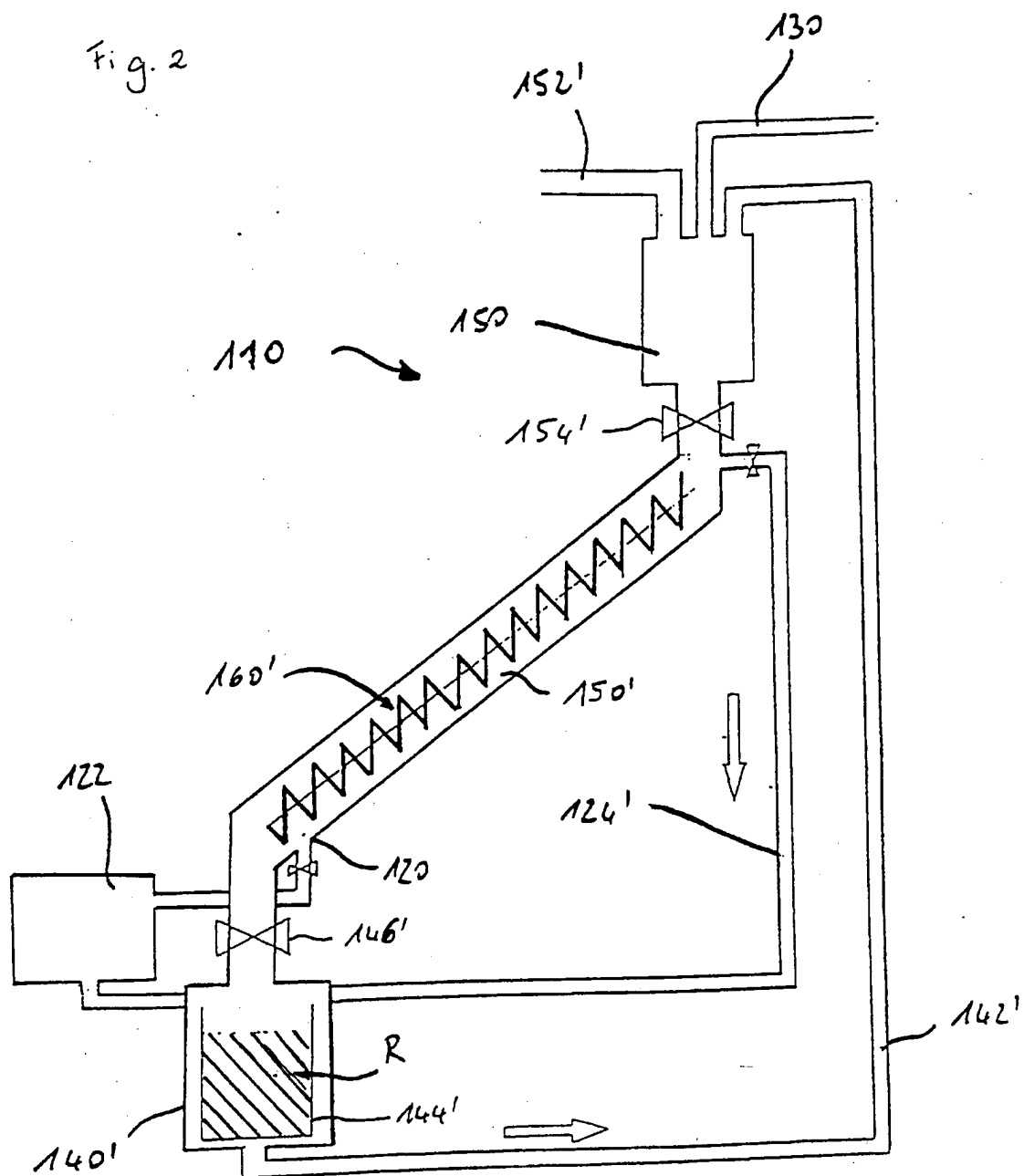
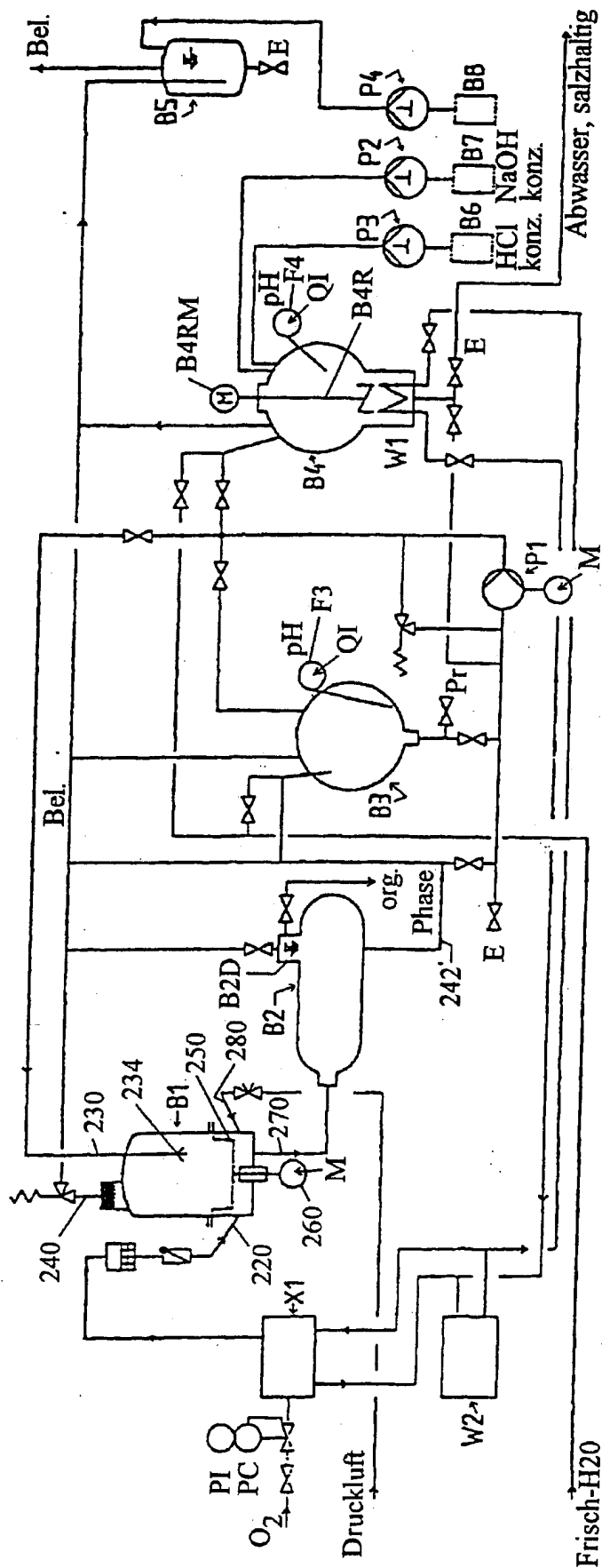


Fig. 2



3/3

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP96/02328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC-6: C08J 11/00, C08J 11/10
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC-6: C08J, B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0006834 (TRELLEBORG AB), 9 January 1980 (09.01.80)	1-11
A	EP, A1, 0074344 (TRELLEBORG AB), 16 March 1983 (16.03.83)	1-11
A	US, A, 4426459 (Y. WATABE ET AL), 17 January 1984 (17.01.84)	1-11
A	US, A, 4161464 (P.P. NICHOLAS), 17 July 1979 (17.07.79)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 1996 (03.09.96)

Date of mailing of the international search report

24 October 1996 (24.10.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

31/07/96

International application No.

PCT/EP 96/02328

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0006834	09/01/80	CA-A- 1115448 SE-A- 7807479 SE-A- 7905528 SU-A- 936799 US-A- 4264481	29/12/81 04/01/80 04/01/80 15/06/82 28/04/81
EP-A1- 0074344	16/03/83	CA-A- 1187669 SE-A- 8105380 US-A- 4579871	28/05/85 11/03/83 01/04/86
US-A- 4426459	17/01/84	JP-A- 56118431	17/09/81
US-A- 4161464	17/07/79	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Jnales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02328

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08J 11/00, C08J 11/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08J, B29B

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, CA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0006834 (TRELLEBORG AB), 9 Januar 1980 (09.01.80)	1-11
	--	
A	EP, A1, 0074344 (TRELLEBORG AB), 16 März 1983 (16.03.83)	1-11
	--	
A	US, A, 4426459 (Y. WATABE ET AL), 17 Januar 1984 (17.01.84)	1-11
	--	
A	US, A, 4161464 (P.P. NICHOLAS), 17 Juli 1979 (17.07.79)	1-11
	--	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

<p>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3 September 1996

24. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Dagmar Järvmä

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
31/07/96

SA 135433

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02328

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0006834	09/01/80	CA-A- 1115448 SE-A- 7807479 SE-A- 7905528 SU-A- 936799 US-A- 4264481	29/12/81 04/01/80 04/01/80 15/06/82 28/04/81
EP-A1- 0074344	16/03/83	CA-A- 1187669 SE-A- 8105380 US-A- 4579871	28/05/85 11/03/83 01/04/86
US-A- 4426459	17/01/84	JP-A- 56118431	17/09/81
US-A- 4161464	17/07/79	KEINE	